

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

---

ANNEE 1961

THÈSE

N° 1008

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

DIPLOME D'ÉTAT

PAR

Jean-Pierre AUTRAN

né le 5 août 1934 à SAINT-CLOUD (S. & O.)

Externe des Hôpitaux de Paris

---

Présentée et soutenue publiquement le :

---

MALADIES PROFESSIONNELLES

RENCONTREES LORS DE L'EMPLOI DES RESINES ETHOXYLINES

---

Président : M. PIEDELIEVRE, Professeur.

---

EDITIONS A. G. E. M. P. — 8, RUE DANTE . PARIS.V<sup>e</sup>

---



FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

---

ANNEE 1961

THÈSE

N°

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

DIPLOME D'ÉTAT

PAR

Jean-Pierre AUTRAN

né le 5 août 1934 à SAINT-CLOUD (S. & O.)

Externe des Hôpitaux de Paris

---

Présentée et soutenue publiquement le :

---

MALADIES PROFESSIONNELLES

RENCONTREES LORS DE L'EMPLOI DES RESINES ETHOXYLINES

---

Président : M. PIEDELIEVRE, Professeur.

---

EDITIONS A. G. E. M. P. — 8, RUE DANTE . PARIS-V<sup>e</sup>

---



FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

---

**PROFESSEURS**

## PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. Aubin (A.), Bénard (H.), Bulliard (H.), Cadenat (F.), Chabrol (E.), Champy (C.), Debré (R.), Gastinel (P.), Guillaïn (G.), Halphen (E.), Hazard (R.), Heuyer (G.), Lantuejoul (P.), Laroche (G.), Lévy-Solal (E.), Lian (C.), Loeper (M.), Marion (G.), Mathieu (P.), Mocquot (P.), Mondor (H.), Monod (R.), Moreau (R.), Olivier (E.), Pasteur Vallery-Radot, Petit-Dutaillis, Richet (C.), Strohl (A.), Tanon (L.).

DOYEN . . . . . Léon BINET.

*Membre de l'Institut*

ASSESEUR. . . . . Jean VERNE.

## I. — PROFESSEURS

|                                                                                                 | MM.                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Anatomie . . . . .                                                                              | DELMAS (A.)                |
| Anatomie pathologique . . . . .                                                                 | DELARUE (J.)               |
| Anesthésiologie . . . . .                                                                       | BAUMANN (J.)               |
| Biochimie médicale . . . . .                                                                    | JAYLE (M. F.)              |
| » » (Prof: à titre personnel) . . . . .                                                         | ETTORI (J.)                |
| » » (Prof: à titre personnel) . . . . .                                                         | SCHAPIRA (G.)              |
| Biologie appliquée à l'Education physique et aux Sports . . . . .                               | CHAILLEY-BERT (P.)         |
| Biologie médicale . . . . .                                                                     | FAUVERT (R.)               |
| » » (Prof: à titre personnel) . . . . .                                                         | BOURLIÈRE (F.)             |
| Cancérologie médicale et sociale . . . . .                                                      | BERNARD (J.)               |
| Clinique carcinologique chirurgicale (Necker) . . . . .                                         | REDON (H.)                 |
| Clinique cardiologique (Broussais) . . . . .                                                    | MOUQUIN (M.)               |
| Beaujon . . . . .                                                                               | SIGARD (A.)                |
| Cochin . . . . .                                                                                | N.                         |
| Hôtel-Dieu . . . . .                                                                            | PATEL (J.)                 |
| Pitié . . . . .                                                                                 | GORDIER (G.)               |
| Saint-Antoine . . . . .                                                                         | GOSSET (J.)                |
| Salpêtrière . . . . .                                                                           | MOULONQUET (P.)            |
| Tenon . . . . .                                                                                 | LORTAT-JACOB (J.-L.)       |
| Clinique de chirurgie infantile et orthopédique (Enfants-Malades) . . . . .                     | FÈVRE (M.)                 |
| Clinique chirurgicale orthopédique et réparatrice (Cochin) . . . . .                            | MERLE D'AUBIGNÉ (R.)       |
| Clinique de chirurgie cardio-vasculaire (Broussais) . . . . .                                   | GAUDART-D'ALLAINES (F. de) |
| Clinique de chirurgie pleuro-pulmonaire (Laënnec) . . . . .                                     | MATHEY (J.)                |
| Clinique endocrinologique (Pitié) . . . . .                                                     | DECOURT (J.)               |
| Clinique de génétique médicale (Enfants-Malades) . . . . .                                      | LAMY (M.)                  |
| Clinique gynécologique (Broca) . . . . .                                                        | FUNK-BRENTANO (P.)         |
| Clinique des maladies cutanées et syphilitiques (St-Louis) . . . . .                            | DEGOS (R.)                 |
| Clinique des maladies des enfants (Enfants-Malades) . . . . .                                   | CATHALA (J.)               |
| Clinique des maladies infectieuses (Claude-Bernard) . . . . .                                   | MOLLARET (P.)              |
| Clinique des maladies mentales et de l'encéphale (Ste-Anne) . . . . .                           | DELAY (J.)                 |
| Clinique des maladies métaboliques (Necker) . . . . .                                           | HAMBURGER (J.)             |
| Clinique des maladies du sang (Broussais) . . . . .                                             | MARCHAL (G.)               |
| Clinique des maladies du système nerveux (Salpêtrière) . . . . .                                | N.                         |
| Boucicaut . . . . .                                                                             | LENÈGRE (J.)               |
| Broussais . . . . .                                                                             | SOULIÉ (P.)                |
| Cochin . . . . .                                                                                | JUSTIN-BESANÇON (L.)       |
| Cochin . . . . .                                                                                | BROUET (G.)                |
| Hôtel-Dieu . . . . .                                                                            | BARIÉTY (M.)               |
| Pitié . . . . .                                                                                 | DREYFUS (G.)               |
| St-Antoine . . . . .                                                                            | KOURILSKY (R.)             |
| Clinique médicale d'hydrologie thérapeutique et climatologie (Bichat) . . . . .                 | DEBRAY (G.)                |
| Clinique médicale propédeutique (Broussais) . . . . .                                           | GENNES (L. de)             |
| Clinique médico-sociale du diabète sucré et des maladies de la nutrition (Hôtel-Dieu) . . . . . | DEROT (M.)                 |
| Clinique de neuro-chirurgie (Pitié) . . . . .                                                   | DAVID (M.)                 |
| Clinique neurologique (Salpêtrière) . . . . .                                                   | GARCIN (R.)                |
| Cliniques obstétricales . . . . .                                                               | BAUDELLOCQUE               |
| Clinique obstétricale et gynécologique (Port-Royal) . . . . .                                   | Foch (Suresnes)            |
| Clinique ophtalmologique (Hôtel-Dieu) . . . . .                                                 | LACOMME (M.)               |
| Clinique oto-rhino-laryngologique (Lariboisière) . . . . .                                      | MERGER (R.)                |
| Clinique de pédiatrie et de puériculture (St-Vincent-de-Paul) . . . . .                         | VARANGOT (J.)              |
| Clinique de pédiatrie Sociale (Enfants-Malades) . . . . .                                       | RENARD (G.)                |
| Clinique de pneumo-ptisiologie (Laënnec) . . . . .                                              | AUBRY (M.)                 |
| Clinique psychiatrique infantile (Salpêtrière) . . . . .                                        | LELONG (M.)                |
| Clinique de rhumatologie médicale et sociale (Cochin) . . . . .                                 | MARIE (J.)                 |
| Clinique stomatologique (Pitié) . . . . .                                                       | BERNARD (E.)               |
| Clinique thérapeutique chirurgicale (Vaugirard) . . . . .                                       | MICHAUX (L.)               |
| Clinique thérapeutique médicale (St-Antoine) . . . . .                                          | COSTE (F.)                 |
| Clinique urologique (Cochin) . . . . .                                                          | DECHAUME (M.)              |
| Embryologie . . . . .                                                                           | N.                         |
| » » (Prof: à titre personnel) . . . . .                                                         | LEMAIRE (A.)               |
| Histoire de la médecine et de la chirurgie (Lariboisière) . . . . .                             | N.                         |
| Histologie . . . . .                                                                            | GIROUD (A.)                |
|                                                                                                 | TUCHMANN-DUPLESSIS (H.)    |
|                                                                                                 | SÈZE (S. de)               |
|                                                                                                 | VERNE (J.)                 |

|                                                                  |                  |             |
|------------------------------------------------------------------|------------------|-------------|
| Hygiène et clinique de la première enfance (Trousseau) . . . . . | MM.              | TURPIN (R.) |
| Hygiène et médecine préventive . . . . .                         | JOANNON (P.)     |             |
| » » (Prof <sup>r</sup> à titre personnel) . . . . .              | DEPARIS (M.)     |             |
| Médecine du Travail . . . . .                                    | DESOILLE (H.)    |             |
| Médecine légale . . . . .                                        | PIÉDELIEVRE (R.) |             |
| Microbiologie (Bactériologie et virologie) . . . . .             | FAQUELLE (R.)    |             |
| Parasitologie . . . . .                                          | GALLIARD (H.)    |             |
| » (Prof <sup>r</sup> à titre personnel) . . . . .                | BRUMPT (L. G.)   |             |
| Pathologie chirurgicale . . . . .                                | COUVELAIRE (R.)  |             |
| » » (Prof <sup>r</sup> à titre personnel) . . . . .              | LAURENCE (G.)    |             |
| Pathologie exotique . . . . .                                    | LAVIER (G.)      |             |
| Pathologie expérimentale et comparée . . . . .                   | MERKLEN (F.-P.)  |             |
| Pathologie médicale . . . . .                                    | MILLIEZ (P.)     |             |
| Pathologie respiratoire . . . . .                                | TURIAF (F.)      |             |
| Pathologie et thérapeutique générales . . . . .                  | BOUDIN (G.)      |             |
| Pharmacologie . . . . .                                          | CHEYMOL (J.)     |             |
| » (Prof <sup>r</sup> à titre personnel) . . . . .                | LÉVY (Mlle J.)   |             |
| Physiologie . . . . .                                            | BINET (L.)       |             |
| » (Prof <sup>r</sup> à titre personnel) . . . . .                | BARGETON (D.)    |             |
| » » » . . . . .                                                  | PARROT (J.)      |             |
| Physiologie et pathologie obstétricale . . . . .                 | LEPAGE (F.)      |             |
| Physique médicale . . . . .                                      | DOGNON (A.)      |             |
| » » (Prof <sup>r</sup> à titre personnel) . . . . .              | DJOURNO (A.)     |             |
| Radiologie médicale . . . . .                                    | DESGREZ (H.)     |             |
| Technique chirurgicale et Chirurgie expérimentale . . . . .      | LÉGER (L.)       |             |
| Thérapeutique . . . . .                                          | CONTE (M.)       |             |

## II. — PROFESSEURS SANS CHAIRE, PROFESSEURS AGRÉGÉS ET MAÎTRES DE CONFÉRENCES - AGRÉGÉS

|                                  |                            |                                    |                           |
|----------------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|
|                                  | MM.                        |                                    | MM.                       |
| Anatomie . . . . .               | CABROL (G.)                | Ophtalmologie . . . . .            | BRÉGEAT (P.)              |
|                                  | COUINAUD (G.)              |                                    | SARAUX (H.)               |
|                                  | OLIVIER (G.)               | Orthopédie . . . . .               | JUDET (R.)                |
|                                  | GAUTHIER-VILLARS (Mlle P.) |                                    | RAMADIER (J.)             |
|                                  | pr. s. ch.                 | Oto-rhino-Laryngologie . . . . .   | DEBAIN (J.)               |
| Anatomie pathologique . . . . .  | BUSSER (F.)                | Parasitologie . . . . .            | CHABAUD (A.)              |
|                                  | GOUYGOU (Ch.)              |                                    | BARCAT (J.)               |
|                                  | ORCEL (L.)                 |                                    | BINET (J.-P.)             |
|                                  | PAILLAS (J.)               |                                    | CAUCHOIX (J.)             |
| Anesthésiologie . . . . .        | VOURC'H (G.)               |                                    | CHATELIN (G.-L.)          |
|                                  | BARBIER (P.)               |                                    | DUBOST (Ch.)              |
| Bactériologie . . . . .          | CHRISTOL (D.)              |                                    | DUBOST (Cl.)              |
|                                  | TOURNIER (P.)              | Pathologie chirurgicale . . . . .  | FAUREL (J.)               |
|                                  | DESGREZ (P.), pr. s. ch.   |                                    | FLABEAU (F.)              |
| Biochimie médicale . . . . .     | POLONSKI (J.), m. conf.    |                                    | GERMAIN (A.)              |
| Biologie appliquée à l'Éducation |                            |                                    | LOYQUE (J.)               |
| Physique et aux Sports . . . . . | PLAS (F.)                  |                                    | MERCADIER                 |
|                                  | DENOIX (P.)                |                                    | PERROTTIN (J.)            |
| Carcinologie . . . . .           | MATHE (G.)                 |                                    | ROBERT (H.)               |
|                                  | DUPERRAT (B.)              | Pathologie exotique . . . . .      | THOMERET (G.)             |
| Dermato-Syphiligraphie . . . . . | LEDOUX-LEBARD (G.)         |                                    | SCHNEIDER (J.)            |
| Electro-Radiologie . . . . .     | BILSKI-PASQUIER (G.)       |                                    | CROSNIER (J.)             |
| Hématologie . . . . .            | DAUSSET (J.)               | Pathologie expérimentale . . . . . | HARTMANN (L.)             |
|                                  | GOJJARD (R.) pr. s. ch.    |                                    | LÖPER (J.)                |
| Histologie . . . . .             | MAROIS (M.)                |                                    | MAURICE (J.)              |
|                                  | RACADOT (J.)               |                                    | RICHET (G.)               |
| Hydrologie . . . . .             | CORNET (A.)                |                                    | AUSSANNAIRE (M.)          |
|                                  | BOYER (J.), pr. s. ch.     |                                    | BOUR (H.)                 |
| Hygiène . . . . .                | CORRE-HURST (Mme L.)       |                                    | BOUVIER (J.)              |
|                                  | BASTIN (R.)                |                                    | BOUVRAIN (Y.)             |
| Maladies infectieuses . . . . .  | DUPONT (V.)                |                                    | BRICAIRE (H.)             |
|                                  | DEROBERT (L.), pr. s. ch.  |                                    | BRISAUD (H.)              |
|                                  | HADENGUE (A.)              |                                    | BROCARD (H.)              |
| Médecine légale . . . . .        | FOURNIER (E.)              |                                    | BUGE (A.)                 |
|                                  | GUENIOT (M.)               | Pathologie médicale . . . . .      | CASTAGNE (P.), m. conf.   |
|                                  | ALBAHARY (G.)              |                                    | CATINAT (J.)              |
| Médecine du travail . . . . .    | LHERMITTE (F.)             |                                    | CONTAMIN (F.)             |
| Neurologie . . . . .             | GRANJON (A.)               |                                    | COURY (G.)                |
|                                  | HERVET (E.)                |                                    | FREZAL (J.)               |
|                                  | LE LORIER (G.)             |                                    | HOUSSSET (E.)             |
| Obstétrique . . . . .            | MORIN (P.)                 |                                    | LAROCHE (M.)              |
|                                  | MUSSET (R.)                |                                    | LESOBRE (R.)              |
|                                  | ROBEY (M.)                 |                                    | MACREZ (O.)               |
|                                  | THOYER-ROZAT (J.)          |                                    | NICK (J.)                 |
|                                  |                            |                                    | PEQUIGNOT (H.) pr. s. ch. |
|                                  |                            |                                    | ROYER (P.)                |
|                                  |                            |                                    | WOLFROMM (R.)             |

|                              | MM.                       |                               | MM.                                      |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
|                              | { JOSEPH (R.)             | Pneumo phthisiologie . . .    | KREIS (B.)                               |
|                              | { MANDE (R.)              | Psychiatrie . . . . .         | PICHOT (P.)                              |
| Pédiatrie-Puériculture . . . | { MOZZICONACI (P.)        | Psychiatrie infantile . . . . | CHUÉGÉ (D.)                              |
|                              | { POLONOVSKI (G.)         | Rhumatologie . . . . .        | DELBARRE (F.)                            |
|                              | { ROSSIER (A.)            |                               |                                          |
| Pharmacologie . . . . .      | { BOISSIER (J.)           | Stomatologie . . . . .        | { CERNÉA (P.)                            |
|                              | { LECHAT (P.)             |                               | { CHAPUT (M <sup>me</sup> A.), m.c. agr. |
| Physiologie . . . . .        | { DEJOURS (P.)            |                               | { GRELLET (M.)                           |
|                              | { GOUGEROT (L.), m. conf. | Thérapeutique . . . . .       | { CHASSAGNE (P.)                         |
| Physique médicale . . . . .  | { PR. S. CH.              |                               | { LAMOTTE (M.)                           |
|                              | { KELLERSHOHN             | Urologie . . . . .            | QUENU (L.)                               |

| MM.                             |                                                                                                                                            | MM.                                            |                                             |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Anatomie . . . . .              | DEBEYRE                                                                                                                                    | Clinique obstétricale . . . . .                | { GRASSET (J.)<br>MAYER (M.)<br>RAVINA (J.) |
| Clinique chirurgicale . . . . . | { ABOULKER (P.)<br>ARLEINE (A), pr. 3. ch.<br>HUGUIER (J.)<br>OLIVIER (C.)<br>PADOVANI (P.)<br>POILLEUX (F.)<br>ROUX (M.)<br>VERNE (J.-M.) | Clinique ophtalmologique . . . . .             | { DESVIGNES (P.)<br>OFFRET (G.)             |
| Clinique médicale . . . . .     | { DOMART (A.)<br>PERRAULT (M.)<br>RAMBERT (P.)<br>THIEFFRY (S.)                                                                            | Clinique oto-rhino-laryngologique . . . . .    | MADURO (R.)                                 |
|                                 |                                                                                                                                            | Clinique pédiatrique et puériculture . . . . . | LAPLANE (R.)                                |
|                                 |                                                                                                                                            | Clinique psychiatrique . . . . .               | BARUK (H.)                                  |
|                                 |                                                                                                                                            | Clinique urologique . . . . .                  | KUSS (R.)                                   |
|                                 |                                                                                                                                            | Médecine légale . . . . .                      | GAULTIER                                    |

|                                   |                          |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Bactériologie . . . . .           | HAUDUROY (P.) Pr. s. ch. |
| Pathologie chirurgicale . . . . . | RUDLER (J.) Pr. s. ch.   |

*Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.*

A mon père,

A ma mère,

A mes frères et soeur ,

A tous les miens.

Avec toute ma tendresse.



A Monsieur le Professeur PIEDELIEVRE,

qui a bien voulu me faire l'honneur  
d'accepter la présidence de cette thèse.



A Monsieur le Professeur M. GAULTIER

qui a été mon guide dans l'élaboration  
de ce travail.

Qu'il reçoive ici l'expression de toute  
ma reconnaissance.

A Melle le Dr. DELPLACE

pour son aimable collaboration.

A M. le Dr. CAVIGNEAU

que je remercie pour ses conseils  
éclairés.



A mes Maîtres au cours de mon externat dans les Hôpitaux de Paris :

MM. - LANCE

- ISRAEL-ASSELAIN

- MERGER

- ALBAHARY.

Avec toute ma gratitude pour l'enseignement  
qu'ils m'ont prodigué.



**MALADIES PROFESSIONNELLES**

**RENCONTREES LORS DE L'EMPLOI DES RESINES ETHOXYLINES**

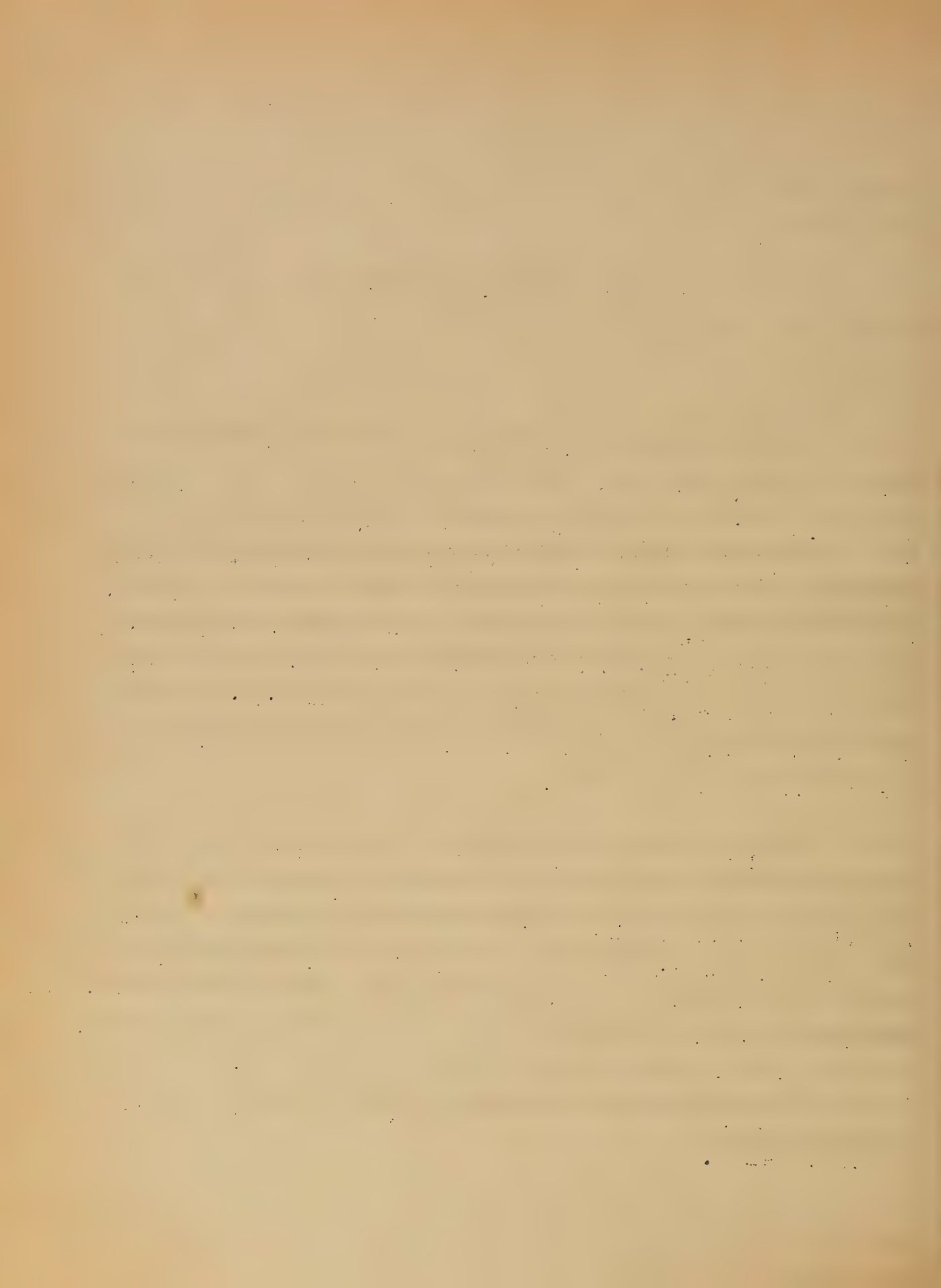
---



## I N T R O D U C T I O N

C'est vers les années 1860 que fut réalisée la synthèse de la première matière plastique, le celluloid, par l'américain HYAT. Cinquante ans après, BACKELAND réalisait la bakélité, résine formo-phénolique, en 1909. Depuis cette époque, le chemin parcouru par la chimie des matières plastiques a été immense et surtout depuis la dernière guerre on assiste à une véritable invasion des plastiques dans tous les domaines de l'industrie. Chaque jour leur champ d'application s'étend et on ne sait, du reste, pas jusqu'où ira ce prodigieux développement. On peut dire qu'à l'heure actuelle il n'est plus possible de passer une journée sans entrer en contact avec une quelconque matière plastique.

Telles qu'elles sont présentées au consommateur, toutes les matières plastiques sont parfaitement incapables de provoquer la moindre lésion tout au moins dans des conditions normales d'utilisation ; c'est-à-dire tant qu'on ne provoque pas la décomposition de la macro-molécule constituant le plastique en ses composants qui, eux, peuvent être toxiques ; décomposition la plus communément obtenue par la chaleur, c'est par exemple le cas d'intoxication collective au cours d'un incendie dans une fabrique de films photographiques où il se dégagait des quantités considérables de vapeurs nitreuses.



Il n'en va pas de même au cours de la fabrication des objets finis en matière plastique. L'industrie des plastiques utilise un nombre considérable de produits toxiques soit comme produit de base de la polymérisation, soit comme catalyseur de la réaction, soit encore comme adjuvant, solvant, diluant, colorant, etc....

Lors de la fabrication des produits de base de la polymérisation, les différentes opérations sont effectuées généralement en vase clos et le risque professionnel d'intoxication est réduit au minimum. C'est chez les utilisateurs de ses produits de base que le risque est maximum, surtout dans les petites entreprises qui ne font pas les frais d'une prévention bien comprise.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les problèmes posés par une matière plastique particulière ou plutôt une famille de plastiques, les résines éthoxylines, dont l'usage industriel est l'un des plus riches en accidents professionnels mais dont les propriétés, tant physiques que chimiques, sont d'un intérêt tel que depuis quelques années ces résines voient leur champ d'application s'étendre démesurément.

Après avoir situé ces résines parmi les plastiques et donné un rapide aperçu de leurs propriétés chimiques et physiques et de leur champ d'application, nous étudierons les accidents dont elles sont responsables, dominés par le risque de dermatose. Aux observations de la littérature nous avons ajouté l'étude de 30 observations qui nous ont été communiquées par le service des accidents de travail et des maladies professionnelles de la caisse régionale de la sécurité sociale à Paris.

Nous tenons à remercier ici le personnel de ce service, pour l'aimable collaboration dont il a fait preuve.

Puis, nous essaierons de comprendre la physiopathologie de ces accidents et étudierons les mesures qui doivent être prises pour éviter au maximum qu'ils se produisent.



## LES RESINES ETHOXYLINES

Rappelons d'abord très brièvement quelques notions de chimie macromoléculaire.

Les matières plastiques sont constituées par des macromolécules encore appelées hauts polymères ou macropolymères, parce qu'elles résultent de l'assemblage d'un très grand nombre de petites molécules identiques, les monomères.

Leur poids moléculaire très élevé, de 100.000 à 1.000.000 et même plus, leur confère des propriétés particulières : aucune n'est volatile, la plupart sont peu ou pas solubles, elles n'ont pas de point de fusion net.

La réaction de formation des hauts polymères porte le nom général de polymérisation. On peut en distinguer plusieurs types :

- 1 - Polymérisation par addition : réaction en chaîne par soudure directe des motifs monomères, sans élimination de molécule légère. C'est le cas par exemple des dérivés éthyléniques.
- 2 - Polycondensation : où l'addition des monomères s'effectue avec élimination de molécules légères, le plus souvent de l'eau.



Au lieu de partir d'un seul corps comportant deux fonctions réactives différentes (acide et amine par exemple) on peut partir d'un mélange équimoléculaire de deux corps renfermant chacun deux fonctions réactives différentes. De la même façon on obtiendra une macromolécule linéaire.

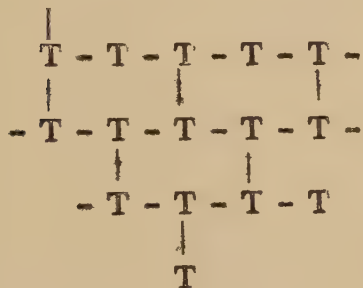
3 - Si maintenant on considère le nombre de fonctions réactives du monomère de base on est conduit à un nouveau type de classification distinguant les matières plastiques thermoplastiques et thermodurcissables.

a - Un composé thermoplastique est constitué de macromolécules linéaires, constituées de monomères bifonctionnels par exemple le monomère - B - donnera la macromolécule :



Ces composés peuvent être fondus à chaud, modelés et durcissent en se refroidissant. Mais il est toujours possible de les modifier en les chauffant à nouveau.

b - Un composé thermodurcissable est constitué par des macromolécules tridimensionnelles par l'addition de monomères triréactionnels ou plus. Par exemple un monomère triréactionnel - T - donnera :



Il se forme un réseau s'étendant dans les trois dimensions de l'espace. Ce composé sera insoluble et infusible et d'autant plus dur



TABEAU DES PRINCIPALES MATIERES PLASTIQUES

| <u>Principales Matières</u>            |                                                                                     | <u>Mode d'obtention</u>                         |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| (A - Dérivés des polymères naturels)   | (Dérivés cellulose)                                                                 | (Acétate de cellulose (Rhodoid...))(1)          |
|                                        | (ques.)                                                                             | (Acétobutyrate de cellulose.)                   |
|                                        | (                                                                                   | (Nitrocellulose (Celluloid...)) (1).            |
|                                        | (                                                                                   | (Ethylcellulose.)                               |
|                                        | (                                                                                   | (                                               |
|                                        | (Dérivés du caoutchouc naturel)                                                     | ( Chlorhydrate de caoutchouc (Flifilm...))(1)   |
|                                        | (                                                                                   | (                                               |
|                                        | (                                                                                   | (                                               |
|                                        | (                                                                                   | (Polyéthylène)                                  |
|                                        | (                                                                                   | (Polystyrène ou Polystyrène)                    |
| Thermoplastiques                       | (Dérivés vinyliques)                                                                | (Chlorure de polyvinyle)                        |
|                                        | (                                                                                   | (Chlorure de polycynlidène (Saran...)) (1)      |
|                                        | (                                                                                   | (Polyméthacrylates (Plexiglas...))(1)           |
|                                        | (                                                                                   | (                                               |
|                                        | (Dérivés fluorés)                                                                   | (Polytétrafluoréthylène (Téflon...))(1).        |
|                                        | (                                                                                   | (Polychlorotrifluoroéthylène (Kel F...)) (1).   |
|                                        | (                                                                                   | (                                               |
|                                        | (Polyamides)                                                                        | (Nylon, Perlon, Rilsan...)(1)                   |
|                                        | (Polyuréthanes)                                                                     | (                                               |
|                                        | (Polyesters)                                                                        | (Mylar ...) (1)                                 |
| Thermodurcissables (tous synthétiques) | (Silicones)                                                                         | (sous forme d'huiles et graisses)               |
|                                        | (Phénoplastes ou résines formophénoliques)                                          | (                                               |
|                                        | (Aminoplastes)                                                                      | Urée-formol                                     |
|                                        | (                                                                                   | Méla mine-formol (Formica, etc...)(1)           |
|                                        | (Silicones (sous forme de revêtements et caoutchouc).)                              | (                                               |
|                                        | (Résines éthoxyliques ou résines époxy (Araldite, Epikotes) (1)                     | (                                               |
|                                        | (Polyuréthanes (mousses, caoutchoucs, peintures...))                                | (                                               |
|                                        | (Polyesters non saturés thermodurcissables (fabrication de stratifiés verre-résine) | (                                               |
|                                        | (                                                                                   | Polycondensation puis polymérisation en chaîne. |
|                                        | (                                                                                   | (                                               |



et rigide que le nombre de ponts entre les chaines sera plus grand.

- 4 - Si au lieu d'un seul monomère ou d'un couple de monomères complémentaires (dans le cas des polycondensats) on fait réagir un mélange de plusieurs monomères différents, il en résulte ce que l'on appelle un copolymère.

Par exemple les monomères - A - et - B - bifonctionnels copolymérisés en chaines donneront :

- A - B - B - A - A - B - A - B - B - A - A - A - ...

où les molécules de monomères sont réparties au hasard et suivant les proportions de chacun on obtiendra des produits de propriétés variées.

Le tableau n° 1 donne un classement des principales matières plastiques actuelles, suivant leur origine et leur conformation moléculaire.

En ce qui concerne les résines éthyloxyliques il s'agit d'une résine thermosable à type de polycondensat.

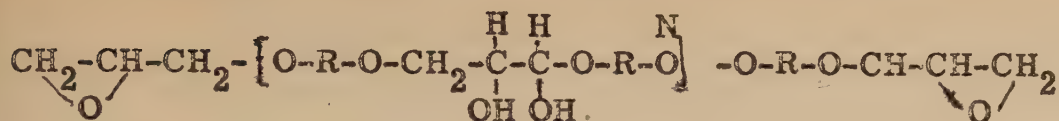
Ces résines résultent de la polycondensation entre l'épichlorhydrine du glycol (sous-produit de la fabrication de la paraffine dans les raffineries) avec des polyalcools ou des polyphénols en présence de soude vers 100° C.

Ces résines comportent toutes dans leur structure des groupements époxydes CH<sub>2</sub> - CH - qui les caractérisent.





Par exemple l'épichlorhydrine sur un diphénol :



où R = groupe aromatique issu du phénol.

On obtient ainsi une macromolécule linéaire de poids moléculaire relativement faible, n n'est pas supérieur à 5 ou 6.

Un durcisseur doit être ajouté pour augmenter le poids moléculaire et provoquer la formation de ponts entre les chaînes linéaires. On obtient ainsi une masse dure et infusible, copolymère thermodurcissable.

Ces durcisseurs peuvent être :

- soit acides

- . anhydrides organiques (maleique - phtalique ...)
- . anhydrides minéraux (phosphoriques ...)

- soit basiques : ce sont essentiellement des amines :

- triéthanolamine - éthylène diamine
- mélamine - phénylène diamine
- méthylène tétramine
- hexaméthylène tétramine ...

Suivant leur nature, ces durcisseurs confèrent des propriétés spéciales au produit fini obtenu dont le nombre et la variété est ainsi très grand (pas moins de 60 brevets français en 1958) répondant aux exigences des multiples modes d'utilisation.



## Propriétés des résines éthoxylinées :

Les résines sont des liquides visqueux ou des solides en poudre suivant le poids moléculaire qui dépend des conditions opératoires et des proportions de polyalcool ou polyphénol et d'épichlorhydrine mis en présence.

Les liquides sont ambrés et visqueux.

Les solides jaunes à jaunes foncés, durs, mais friables et de faible adhésivité aux supports.

Mélangées en proportion convenable avec le durcisseur correspondant ces résines prennent les caractères suivants qui en font tout l'intérêt:

- ( - adhésivité au support remarquable
- ( - caractéristiques mécaniques élevées
- ( - stabilité chimique remarquable
- ( - étanchéité absolue en film mince.

On peut les colorer par des pigments, en général minéraux.

- ajouter des plastifiants pour obtenir un film souple ; généralement un phtalate ou le triorthocrésylphosphate, ...

- ajouter des charges inertes telles que oxyde de fer, oxyde d'aluminium, amiante ...

- mélanger à d'autres résines, alkydes ou glycérophtaliques pour augmenter la souplesse ou la résistance chimique.

Toutes ces propriétés et les modifications qu'il est possible d'y apporter expliquent la diffusion de l'emploi de ces résines dans des branches très différentes de l'industrie.



Les principaux emplois de ces résines sont les suivants :

- Revêtement des surfaces à protéger de la corrosion. Ce sont des peintures ou des vernis présentés en deux pots (la résine et le durcisseur) à mélanger extemporanément à l'emploi. L'application peut-être faite au pistolet ou à la brosse.
- Adhésifs : certaines résines époxy permettent des collages d'une solidité exceptionnelle et sont couramment employées dans la construction aéronautique et automobile ainsi qu'en ébénisterie. Les surfaces à coller sont enduites à la spatule et souvent aussi à la main pour figoler. Les accidents professionnels sont ici particulièrement fréquents.
- Moulage : avec les résines liquides à la température ordinaire on fait des moulages d'objets fins ou fragiles. Le mélange avec le durcisseur est fait juste avant la coulée ou l'enrobage. Cette technique est très utilisée dans l'industrie électronique et électrique d'autant que les propriétés isolantes des époxy sont remarquables même en atmosphère très humide ou très chaude. Lorsque la quantité manipulée est importante (enrobage de transformateurs par exemple) les opérations peuvent être menées mécaniquement à distance de l'opérateur. Mais très souvent il s'agit de pièces miniatures d'électronique et les petites quantités de résines sont préparées et utilisées à la main au fur et à mesure. Le risque de contact est alors maximum.
- Outils et matrices : avec des résines à couler on réalise des outils ou des objets qui peuvent être facilement usinés et qui pour certaines utilisations sont préférables au même objet en métal. On fait par exemple des engrenages de distributions insonores pour les automobiles.
- Stratifiés : par adjonction de fibre de verre ou de fibres synthétiques on obtient des surfaces dont la résistance au choc et à la déformation est supérieure à celle du métal. Très utilisé en aéronautique pour la confection des



## NOM COMMERCIAL DES RESINES EPOXY

- Amercoat - Us. - Amercoat Corp. South Grate Calif.- Usages généraux.
- Araldites - CH - Ciba A.G. Bale ) A couler - liants  
F - Shell St Gobain ) Vernis - colles -
- Coil Seal 11-17-US - National Eug. q. Prdts - Usage électrique.
- Devran - US - Devoe et Reynolds Cy - (Vernis anticorrosion  
(Stabilisant synilique.
- Epikotes - GB - Shell Chimical Ltd London - Vernis anticorrosif  
" - F - Shell Chimie Paris - Colles, vernis  
" - US - Devoes Reynolds - Résines à couler
- Epirez - US - Jones Dabney - Vernis  
Louis Ville/Kent.
- Epitex -----
- Epivar -----
- Epon - US - Shell Chemical Corp. - Vernis  
New-York
- Wresinol - GB - Reonions Chemical Ltd - Colles  
Londres



cokpits et des fuselages. Les couches successives de fibre de verre et de résine sont étendues à la main sur le moule avant de passer à la presse. Le risque de contact est quasi permanent.

- Alliées à d'autres résines thermodurcissables on obtient des caoutchoucs synthétiques. Les opérations ont lieu en vase clos.

Cette énumération d'emplois des résines éthoxylines n'est là qu'à titre indicatif et d'exemple car il existe encore bien d'autres applications et on en découvre chaque jour en même temps que le nombre des résines mises sur le marché augmente. Le tableau n° 2 donne les noms des principales présentations actuelles en France et dans les pays étrangers.

Outre la résine et son durcisseur et éventuellement un adjuvant, l'emploi des époxy's exige l'utilisation de solvants pour le nettoyage des récipients, des agitateurs, des spatules et autres instruments utilisés ainsi que pour le nettoyage éventuel des mains. Les solvants les plus utilisés sont :

- le trichloréthylène
- l'acétone
- le méthyléthylcétone
- le dioxane.

A des degrés divers, ces solvants sont tous des toxiques et le risque qu'ils comportent vient s'ajouter à celui des résines elles-mêmes, où le masquer. C'est ainsi que l'on a vu dans quelques cas des dermites attribuées à l'emploi de la résine, disparaître du jour où l'on a supprimé le trichloréthylène dans l'atelier en cause pour le remplacer par un produit moins toxique pour la peau.



## SYMPTOMATOLOGIE DES ACCIDENTS PROVOQUES

### PAR L'EMPLOI DES RESINES ETHOXYLINES

Très rapidement après l'introduction des résines époxys dans l'industrie, on a vu se manifester chez les ouvriers manipulant cette résine des dermatoses dont la fréquence augmentant rapidement a parfois créé de sérieuses difficultés à certaines entreprises. Longtemps les dermatoses sont restées les seuls accidents connus attribués à ces résines. Puis différents auteurs ont signalé des troubles oculaires, respiratoires et digestifs qu'ils ont attribué à l'emploi de ces résines.

Nous allons étudier successivement ces différents accidents parmi lesquels les dermatoses restent de loin les plus importants.

#### I - DERMATOSES

Notre étude personnelle porte sur 30 cas de dermatoses colligées à la consultation des maladies professionnelles de la sécurité sociale à Paris. Le tableau n° 3 en donne les éléments essentiels.

La date d'apparition des lésions par rapport au début de l'exposition aux résines est extrêmement variable allant dans notre étude de 1 jour à 5 ans.



| N° | Métier                  | Accident cutané<br>Type et topographie                       | Délais<br>d'apparition | Début       | Tests<br>épicutatis                              | Remarques                                                                                     |
|----|-------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | Mouleur                 | + Dermite des mains <sup>+</sup>                             | 9 mois                 | Aigu        | Non faits                                        |                                                                                               |
| 2  | Soudeur                 | Eczéma A.M. et paupières. Pavillons des oreilles.            | 4 mois                 | Progressif  | Araldite D<br>+++<br>Durcisseur<br>951 -         |                                                                                               |
| 3  | Garçon de Laboratoire   | Dermite Bulleuse des mains et des jambes.                    | 7 mois                 | Aigu        | Non faits                                        |                                                                                               |
| 4  | Monteur<br>Mouleur      | Eczéma A.B. et main droite.                                  | 6 mois                 | Progressif  | Araldite D +<br>Durcisseur<br>951 +              |                                                                                               |
| 5  | O.S.                    | Eczéma péri-orbitaire <sup>o</sup>                           | 17 jours               | Aigu        | Tests<br>négatifs                                | 4 récidives consécutives après reprise de travail.                                            |
| 6  | Monteuse                | + Prurit des mains / et A.B.                                 | 3 mois                 | Progressif  | Araldite<br>103 et 121<br>+ Durcisseur<br>951 +  |                                                                                               |
| 7  | Ajusteur                | Eczéma du visage <sup>-</sup> et mains.                      | 2 mois                 | Progressif  | Araldite<br>108 + Durcisseur<br>951 <sup>+</sup> |                                                                                               |
| 8  | Ajusteur                | Eczéma du visage <sup>-</sup> et A.B.                        | 10 jours               | Aigu        | Araldite D +<br>Durcisseur<br>951 +              | Pas de récidive après reprise.                                                                |
| 9  | Garçon de Laboratoire   | Prurit et vésicule <sup>+</sup> des doigts.                  | 5 ans                  | Progressif  | Non faits                                        |                                                                                               |
| 10 | Monseur                 | + Prurit et érythème <sup>-</sup> A.B. et paupières          | 5 ans                  | Aigu        | Non faits                                        |                                                                                               |
| 11 | Ajusteur                | Eczéma des mains et visage.                                  | 1 an                   | Progressif  | Araldite 121<br>+ Durcissement<br>957 +          | Récidive 5 j. après la reprise.                                                               |
| 12 | Couleuse                | + Erythème et oedème <sup>-</sup> du visage et des paupières | 8 jours                | aigu        | Araldite D<br>+ Durcisseur<br>951 +              |                                                                                               |
| 13 | O.S.2                   | + Erythème des paupières <sup>-</sup> mains et A.B.          | 1 an                   | progressif. | non faits                                        |                                                                                               |
| 14 | Ajusteur                | Eczéma des mains et A.B.                                     | 1 mois 1/2             | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 15 | Monteuse                | Eczéma face et A.B.                                          | 10 jours               | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 16 | Monteur                 | + Dermite erythémateuse <sup>o</sup> de la face et paupières | 4 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 17 | Monteuse                | Eczéma 3 doigts main G. <sup>x</sup>                         | 9 mois                 | progressif  | Araldite D +<br>Durcisseur<br>951 + 960 +        |                                                                                               |
| 18 | Mouleur                 | Eczéma main et visage <sup>-</sup>                           | 4 mois                 | progressif  | Araldite +<br>951 +                              |                                                                                               |
| 19 | Monteuse et<br>Mouleuse | + Dermite des M. et menton <sup>-</sup>                      | 3 mois                 | progressif  | Araldite +                                       |                                                                                               |
| 20 | Mouleuse                | Eczéma doigts et A.B. /                                      | 7 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 21 | Colleuse                | + Erythème du visage <sup>o</sup>                            | 4 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 22 | Monteuse                | Eczéma des mains, A.B. <sup>-</sup> face, conjonctivite.     | 8 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 23 | Monteur                 | + Dermite des mains <sup>x</sup>                             | 8 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 24 | Modelleur               | Eczéma des mains et organes génitaux. Conjonctivite.         | 6 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 25 | Monteuse                | + Erythème et prurit du <sup>o</sup> visage.                 | 3 mois                 | aigu        | non faits                                        |                                                                                               |
| 26 | Ouvrier sur<br>presse   | Eczéma mains et A.B. /                                       | 6 mois                 | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 27 | Bobineur                | + Erythème des doigts <sup>-</sup> A.B. et cou.              | 1 jour                 | aigu        | non faits                                        | Ne s'est pas arrêté de travailler et a rapidement guéri. Récidive avec eczéma au bout d'1 an. |
| 28 | Nanoœuvre               | Eczéma mains et visage <sup>-</sup>                          | 2 ans                  | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |
| 29 | Soudeuse<br>Assembleuse | Eczéma des mains, A.B. <sup>-</sup> et visage                | 10 jours               | aigu        | non faits                                        |                                                                                               |
| 30 | Ajusteur                | Eczéma mains et A.B. /                                       | 2 ans                  | progressif  | non faits                                        |                                                                                               |



Le début a été très progressif dans 21 cas commençant par une petite plaque d'érythème avec démangeaison, longtemps négligée par le malade, qui s'est lentement étendue et a évolué soit vers la guérison soit vers la formation de lésions plus graves, à type d'eczéma. Dans 9 cas le début a été aigu, c'est-à-dire que d'emblée, en quelques heures ou jours, les lésions ont été maximum. Il semble que ce mode de début aigu soit précoce ; sur les 9 cas, 5 n'étaient exposés à l'intoxication que depuis moins de 20 jours.

Au contraire les débuts progressifs semblent plus tardifs, sur 21 cas, tous, sauf 1, étaient exposés depuis plus de 5 semaines. Mais dans ces cas il est difficile de préciser exactement quand a commencé l'évolution des lésions observées.

La topographie des lésions est intéressante à noter. Dans notre étude on voit que sont touchés :

|                                                          |        |
|----------------------------------------------------------|--------|
| - uniquement les mains                                   | 4 cas  |
| - uniquement le visage                                   | 5 cas  |
| - mains et avant-bras seuls                              | 6 cas  |
| - visage et membre supérieur                             | 13 cas |
| - visage, membre supérieur et<br>autres parties du corps | 2 cas  |

Ainsi les extrémités supérieures sont touchées 25 fois, la face 20 fois, Dans un cas il y avait un eczéma de la région génitale et de la face interne des cuisses. Dans un cas l'eczéma s'étendait au cou et au décolleté. On voit que dans l'immense majorité des cas la dermatose reste limitée aux régions découvertes, évoquant d'emblée l'idée d'une dermatose de contact.



GRANDJEAN indique que dans un tiers des cas la dermatose s'est produite au visage dans un autre tiers à la fois au visage et aux extrémités supérieures, montrant bien la prédominance aux régions découvertes.

### Quelles étaient les lésions observées ?

Parmi les 30 cas de notre étude :

- 11 fois il s'est agi d'une éruption érythémateuse s'accompagnant d'un oedème sous-jacent plus ou moins important. L'arrêt de travail et un traitement adoucissant ont été suivi d'une guérison en moins d'une semaine avec desquamation fine.
- Dans 19 autres cas, il s'agissait d'une dermite associant érythème, oedème et vésicule. Après une période exsudative assez brève on assistait à l'assèchement des lésions avec formations de croûtes puis la guérison était obtenue après une desquamation qui survenait au bout de quelques semaines. Souvent elle a été suivie d'une pigmentation des régions atteintes qui a disparu après quelques mois.

Dans tous les cas les lésions se sont accompagnées d'un prurit, souvent très intense ayant entraîné des lésions de grattage dans quelques cas.

PLETSCHER, SCHUPPLI et REIPERT classent les dermatoses qu'ils ont observées dans le groupe des eczémas professionnels. Ils distinguent des cas bénins avec prurit, rougeurs papules puis desquamation et des cas graves d'eczéma papulo-vésiculeux suintants. Ils notent que les eczémas siègent surtout aux extrémités supérieures et s'accompagnent souvent d'oedème péri-orbitaire.



BORY, LECOCQ et NEGRI décrivent ces dermatoses comme étant dans un premier stade une dermite érythémateuse ou urticarienne qui peut en rester là et dans un deuxième stade un eczéma vésiculeux aigu avec formation d'oedème du visage.

GRANDJEAN , dans une étude très complète faite en 1955 donne une description précise de ces dermatoses chez des ouvriers utilisant l'araldite D et le durcisseur 951 :

" Après une période exempte de troubles, qui peut durer de huit jours à plusieurs mois, il se produit d'abord des taches rouges (érythèmes) de la taille d'une pièce de monnaie provoquant dès le début de fortes démangeaisons. Le plus souvent, les taches se forment, en premier lieu, à la courbure des avant-bras et dans la région inférieure des cils. Quelques fois elles apparaissent également au dos des mains, aux doigts, en d'autres endroits du visage ou au cou. Dans ce premier stade, le malade peut guérir ; les taches rouges commencent par s'écailler pour disparaître au bout de quelques jours jusqu'à 2 à 3 semaines, en même temps que les démangeaisons.

Si la dermatose ne guérit pas dans ce premier stade, il y a, au second stade, formation d'un véritable exanthème, avec papules rouges et formation de vésicules. En raison des fortes démangeaisons, le malade se gratte en écorchant la peau et les vésicules ; les parties enflammées présentent des enflures très rouges et humides de sérosité (eczéma vésiculeux et humide). Arrivé à ce stade, le malade ne peut plus continuer à travailler, tant en raison des démangeaisons presque insupportables que de la sensibilité des régions eczémateuses écorchées. Les localisations sont analogues à celles du premier stade.

A la guérison, la peau commence par s'écailler et l'eczéma disparaît au bout de plusieurs semaines".



On voit qu'il insiste particulièrement sur les lésions de grattage surajoutées à l'eczéma.

En somme, il résulte des observations faites que le contact avec les résines époxy et leurs durcisseurs peut déclencher des dermatoses qui, en un premier stade, se manifestent par un érythème prurigineux bénin et, dans un second stade, par un eczéma de gravité en général moyenne parfois importante.

Dans la plupart des cas, lors de la reprise du travail au poste antérieur, on assiste à une récurrence de l'eczéma souvent très rapidement, comme si ces sujets avaient acquis une hypersensibilité à l'égard des résines utilisées.

Par contre, dans un certain nombre de cas, la dermatose n'a jamais dépassé le premier stade qui a même guéri sans que l'ouvrier ait interrompu son travail. Il semble qu'il se soit produit une adaptation de la peau à la résine, phénomène maintenant bien connu sous le nom de "durcissement" et fréquent au cours des dermatoses allergiques professionnelles.

## II - AUTRES ACCIDENTS :

### 1 - Troubles oculaires

Mis à part les érythèmes et les eczémas des paupières qui sont souvent la région la première atteinte au cours des dermatoses, il ne semble pas que les accidents proprement oculaires soient fréquents. Dans notre étude, sur 30 cas, il y a eu 2 conjonctivites dont l'évolution a été rapidement favorable.

HINE, ANDERSON et LEGGE sur 250 cas constatent 9 irritations oculaires dont 4 étaient isolées, sans dermatoses associées.



MORRIS signale la possibilité de conjonctivite et SAVITT constate un larmoiement exagéré au cours des manifestations cutanées de la face.

TARA signale aussi quelques cas de conjonctivite et pense qu'il s'agit là plutôt d'agression caustique que de sensibilisation.

Par contre, HERVIEUX et TESSIER semblent attacher plus d'importance aux irritations oculaires. Sur 24 personnes présentant des troubles imputés aux résines époxys ils constatent 11 cas de conjonctivite associée à une dermite ; la conjonctivite précéderait souvent l'apparition de la dermite.

Au total on peut penser qu'il se produit très souvent une irritation oculaire qui peut être le premier signe d'intolérance mais reste le plus souvent fruste, ne réalisant pas une véritable conjonctivite.

## 2 - Troubles respiratoires

Nous n'avons pas eu personnellement l'occasion de constater des troubles respiratoires parmi nos 30 malades ; mais plusieurs auteurs signalent des manifestations de la sphère respiratoire.

HINE présente un cas d'irritation des voies respiratoires supérieures,

BOURNE signale plusieurs cas de réactions allergiques aiguës à type d'asthme bronchique causé par le contact avec des amines éthylémiques utilisées comme durcisseurs. DERONEL et BIRMINGHAM font la même constatation. PLETSCHER, SCHUPPLI et REIPERT, sur 18 sujets faisant des réactions aux époxys constatent 2 cas de bronchite chronique avec asthme.



OLTRAMARE, en Avril 1961, faisait à Lyon une communication au sujet des accidents respiratoires et digestifs survenant lors de l'emploi des résines éthoxylinées. Dans une première usine utilisant une résine durcissant avec l'anhydride phtalique il étudie 17 sujets exposés et les compare à 11 ouvriers d'un autre atelier. Il constate que conjonctivites, rhinites et bronchites sont nettement plus fréquentes que chez les témoins. Des dosages de l'anhydride phtalique dans l'air de l'atelier ont été faits et il constate que les troubles sont les plus marqués dans les secteurs où l'exposition à l'anhydride phtalique est la plus intense. L'intoxication par l'anhydride phtalique a été étudiée par différents auteurs, notamment POLICARD, GAUTHIER, HUGONNIER et ROCHE en 1948 qui ont décrit des conjonctivites et rhinites et quelques cas d'asthme bronchique. OLTRAMARE étudie 4 cas d'asthme cliniquement typique, sans éosinophilie sanguine mais éosinophiles dans l'expectoration. Après guérison il se produisit une rechute dans 2 cas à la reprise du travail dans le même atelier.

L'évolution de ces asthmes fut toujours rapide après l'arrêt de travail. L'absence d'éosinophilie sanguine fait éliminer le processus allergique, mais le fait que 4 individus seulement sur 17 ont fait un asthme confirme qu'il existe une hypersensibilité bronchique individuelle. Il émet l'hypothèse que l'irritation muqueuse est à la fois mécanique et chimique. Mécanique par les fins cristaux acérés d'anhydride phtalique, chimique par l'acide phtalique que donne l'anhydride en solution. Dans un cas des tests ont été faits qui se sont avérés négatifs, aussi bien avec la résine qu'avec l'anhydride phtalique.

Dans 2 autres usines utilisant des résines durcissant avec des amines il constate plusieurs cas d'irritation respiratoire avec naso-pharyngolaryngite. Il rapporte l'observation détaillée d'un cas d'eczéma s'étant accompagné de conjonctivite puis de toux et enfin de phénomènes asthmatiques nocturnes. Ces phénomènes sont particulièrement intenses lorsque le malade a travaillé plus longtemps au contact des résines et de leurs durcisseurs.



Il trouve dans ce cas une éosinophilie sanguine à 8%. L'état du malade n'avait pas changé après un an, les épreuves respiratoires restant identiques. L'origine allergique de cet asthme est avancée du fait de l'eczéma associée, de l'éosinophilie sanguine et de l'absence de guérison. De plus, des tests cutanés ont montré des réactions positives avec la résine mais négatives avec les durcisseurs. D'autres auteurs attribuent les asthmes aux durcisseurs, en particulier BOURNE, DERNHEL et BIRMINGHAM.

### 3 - Troubles digestifs

Ils ont été signalés par plusieurs auteurs ;

HERVIEUX sur 24 cas d'intoxication par les résines époxys note 2 cas avec douleurs épigastriques, douleurs de la fosse iliaque gauche, vomissements à type de pituite, sensibilité abdominale diffuse et inappétance, sans pouvoir préciser quelle est la cause exacte, résine, durcisseur ou solvant.

OLTRAMARE dans son exposé parle de "nausées, parfois vomissements et même diarrhée, ainsi que le plus souvent une sensation de brûlure et de constriction épigastrique". Ces troubles digestifs en particulier les gastralgies ont duré dans un cas plus de 5 mois après la cessation du travail, contrairement aux troubles respiratoires qui guérissaient en 10 à 15 jours.

Dans les cas très marqués ces troubles s'accompagnaient de phénomènes généraux fugaces à type de céphalées, vertiges, démarche ébrieuse. Ces troubles sont mis sur le compte du durcisseur (triéthylène tétramine). C'est aussi l'opinion émise par BOURNE et MORGAN. Ils pensent qu'il s'agit de phénomènes purement irritatifs des muqueuses, sans cependant exclure la possibilité d'une réaction allergique.



#### 4 - Troubles hépatiques :

Ils ont été signalés par PLETSCHER, SCHUPPLI et REIPERT qui, sur 18 cas d'intoxication par l'emploi des résines époxy aux quels ils ont fait subir des épreuves du bilan hépatique, ont noté 6 fois des anomalies dans les réactions de floculation sans que l'anamnèse ne trouve une cause de ces altérations -(alcoolisme, ictère, maladie infectieuse ...). Ils émettent l'hypothèse qu'il s'agit d'un effet toxique des amines aliphatiques utilisées comme durcisseur.

Cette recherche de l'altération hépatique n'a été effectuée que dans de rares cas et il serait intéressant de préciser ce point car, si on en croit les chiffres énoncés par PLETSCHER, ces troubles se produiraient dans un tiers des cas.

En résumé , la pathologie rencontrée lors de l'emploi des résines éthoxylinées est essentiellement représentée par des dermatoses ; celles-ci peuvent revêtir deux types qui peuvent se succéder : dans un premier stade c'est un érythème prurigineux qui peut guérir ou évoluer, dans un deuxième stade, vers un eczéma. Cette dermatose siège à la face et aux extrémités supérieures avec prédominance.

On rencontre aussi des lésions oculaires à type de conjonctivites, des troubles respiratoires à type d'irritation de la partie supérieure de l'arbre aérien et d'asthme vrai, des troubles digestifs variés et parfois une atteinte de la fonction hépatique. Très souvent la dermatose s'associe à l'une ou plusieurs des anomalies précédentes, en particulier la conjonctivite avec l'eczéma des paupières.



## TOXICOLOGIE DES RESINES ET DE LEURS DURCISSEURS

Si dans la littérature médicale on trouve un bon nombre de références quant à l'étude clinique et la prévention des accidents des résines époxys, il n'en va pas de même pour l'étude toxicologique de ces résines. Cette étude demande en effet des moyens assez puissants en raison du grand nombre de résines à étudier et du nombre encore plus grand de durcisseurs. Cependant plusieurs auteurs ont étudié un certain nombre de ces différents produits.

L'américain HINE et ses collaborateurs, en particulier, ont étudié la toxicologie d'un bon nombre de ces corps et ont publié les résultats de leur travail en 1957. La toxicité aiguë a été étudiée pour 7 résines de poids moléculaires croissants et 3 durcisseurs aminés. La voie d'administration aux animaux (souris - rat - lapin) était digestive pour un lot par mélange avec les ingestats, péritonéale pour un second lot par injection.

Ils définissent des DL 50 pour chaque résine et constatent que la toxicité diminue quand le poids moléculaire de la résine augmente. La mort est précédé de réactions non spécifiques, dépression, dyspnée, les survivants présentaient de la diarrhée et une chute de poids. Par voie intrapéritonéale la toxicité est à 5/10 fois plus élevée. Avec tous les durcisseurs aminés étudiés ils observent une excitation centrale avec convulsions suivie d'une phase de dépression.



Le 1-3 diaminocyclo-hexane et la diéthylénétriamine se sont montrés particulièrement toxiques. A l'autopsie des animaux morts ils n'ont pas constaté de lésion de type dégénératif dans aucun des organes examinés.

La toxicité chronique a été étudiée en faisant inhaler à des rats de l'air contenant des vapeurs de produits étudiés : après 50 expositions de 7 h., 5 jours par semaine, tous les rats étaient vivants sauf 3 morts de broncho-pneumonie. Les rats vivants ne montrèrent pas de modifications pondérales notables et à l'examen après sacrifice, pas de lésions histologiques des organes examinés. Par voie digestive, administrées à faibles doses dans le régime, les résines ont provoqué des réactions variables ; celles dont le poids moléculaire est élevé restent sans action. Pour celles dont le poids moléculaire est bas, on note une perte de poids ou un retard de croissance. Celle dont le poids moléculaire était le plus bas s'est avérée mortelle en 2 semaines. Là encore, l'étude anatomique n'a montré aucune modification notable.

La causticité a été étudiée par application sur la conjonctivite et sur la peau : toutes les résines étudiées se sont montrées très peu irritantes. L'application répétée a montré que certaines résines ont produit un effet cumulatif. Enfin ils constatent encore que celles dont le poids moléculaire est le plus bas, sont les plus irritantes surtout en application répétée. Le diglycidyl résorcinol (durcisseur) se montre particulièrement irritant.

L'allergie a été étudiée sur 250 volontaires par la méthode des épidermo-tests. 35 résines ont été étudiées, seules ou mélangées en proportion variable avec les durcisseurs correspondants. Ils ont obtenu 3 réactions de type allergique et 205 réactions de type simplement irritatif. Il faut noter que ces 250 sujets n'avaient pas été auparavant en contact avec ces résines ou leurs durcisseurs.



HERBERT, CORNISH, WALTER et BLOCK ont repris cette étude et en ont publié les résultats en 1959. Utilisant sensiblement les mêmes méthodes avec d'autres résines et durcisseurs : 3 résines et 6 durcisseurs aminés. Ils constatent que la toxicité aiguë des résine diminue quand le poids moléculaire augmente et reste en général bas ; que les amines (durcisseurs) ont une toxicité aigue basse pour une seule application, digestive ou cutanée, respiratoire. Mais que les accidents oculaires peuvent être sévères lorsque le contact se répète. L'exposition des rats pendant 4 mois , 5 jours par semaine à des vapeurs de durcisseurs n'a pas produit de lésions notables.

PLETSCHER, SCHUPPLI et REIPERT ont étudié la toxicologie de 2 durcisseurs, la triéthylène tétramine (TAT) et la diméthylaminopropylamine (DAP). Ils attirent d'abord l'attention sur les propriétés fortement basiques de ces produits (pH 10 en solution à 1%).

L' étude expérimentale a montré :

- une toxicité générale aiguë relativement faible. Ils notent que l'action sur la peau est en relation avec les propriétés fortement basiques du produit donc caustique, mais aussi à d'autres propriétés car ils obtiennent des lésions de nécrose avec des solutions neutralisées.

Une étude toxicologique de l'araldite D et du durcisseur 951 (TAT) a été effectuée pour le compte de la Compagnie Industrielle des Téléphones de Tours. Nous ne connaissons pas les noms des auteurs de l'étude mais nous en rapportons les résultats car ils sont intéressants, en particulier, au point de vue des lésions histologiques observées.

Ils procèdent par badigeonnage de la région dorsale des animaux préalablement épilés. Badigeonnage journalier appliquant environ 5 décigrammes du produit. Le tableau résume les résultats :



| Animaux | Produit        | Mort au bout de    | Temps de survie moyen |
|---------|----------------|--------------------|-----------------------|
| 6       | Araldite D     | 7, 12, 7, 3, 10, 7 | 7 jours               |
| 4       | Durcisseur 951 | 1, 2, 3, 3         | 2 jours               |

On voit que la toxicité de la triéthylène tétramine est beaucoup plus grande que celle de l'araldite.

L'examen histologique a montré :

- Pour le TAT :

- . peau : Hyperpigmentation - collagénose massive avec des plages de nécrose. Aspect scléreux du tissu conjonctif. De plus, en différentes zones, une hyperplasie marquée du revêtement épithélial d'allure papillomateuse.

. Autres organes :

- Poumon : alvéolite macrophagique en plages inégales sans sup-  
puration.
- Rate : congestion marquée, avec des plages d'hémosidérose.
- Reins : turgescence des glomérules avec aspect nécrotique de  
certains glomérules. Les tubes ont le plus souvent une  
desquamation de l'épithélium telle qu'on en rencontre  
dans certaines néphrites épithéliales toxiques.
- Foie : dilatation marquée des capillaires sinusoides. Quelques  
plages d'hémosidérose et surtout altération des cellules  
hépatiques portant surtout sur les noyaux.
- Moelle osseuse : riche en éléments dans lesquels il existe un  
grand nombre de mégacaryocytes.



- Pour l'araldite D :

- . Peau : inconstamment on note une hyperplasie épithéliale avec quelques aspects pseudo-papillomateux et hyperpigmentation des éléments épithéliaux.

- . Autres organes :

- poumons : dans le cas le plus défavorable , en plus de quelques bulles d'emphysème, état d'oedème marqué du parenchyme pulmonaire avec nécrose de certaines parois alvéolaires. Abscès du poumon limité.
- Rate : évolution macrophagique dense avec nombreuses plages d'hémosidérose et éléments inflammatoires surajoutés.
- Aucune altération des autres organes examinés, cerveau, bulbe, cervelet, surrénales, coeur, thyroïde, trachée, oesophage, parathyroïdes.

En conclusion de cette étude, il faut noter que les deux substances examinées se sont révélées exercer des effets nocifs, non seulement locaux au niveau de la peau, mais encore généraux sur les organes, traduisant une pénétration cutanée susceptible d'entraîner la mort de l'animal. A l'autopsie on note des lésions histologiques, non seulement au niveau de la peau, mais encore d'organes essentiels : poumons, reins, foie et rate.

L'étude allergologique, faite chez les sujets présentant des accidents cutanés ou autres, a été effectuée par différents auteurs.

SIBOULET pratique des tests épicutanés chez 84 ouvriers atteints de dermatose avec l'oraldite D et le durcisseur 951 (TAT); il constate que :

- 6% des cas : test positif à la résine seule
- 12% des cas : test positif au durcisseur seul
- 20% des cas : test positif au mélange frais
- 74% des cas : test positif à la vapeur du mélange à chaud.



Il constate ces résultats sans en tirer de conclusion statistique.

PLETSCHER et ses collaborateurs font une étude approfondie des réactions épicutanées, ils émettent les conclusions suivantes :

- Il existe une corrélation certaine entre les résultats des tests et les faits cliniques.
- Résine et durcisseurs sont des allergènes.
- Une sensibilisation général est trouvée dans tous les cas graves (le sujet étant également sensible au leucoplast, à la térébentine ....)
- Les cas graves étaient très sensibles à la TAT.
- La sensibilisation est plus forte pour la TAT purifiée que pour la TAT industrielle.
- La TAT est plus fortement allergène que la résine.
- La sensibilisation ne dépend pas de la durée du contact avec la TAT ou la résine. L'aptitude à réagir repose, en conséquence, en partie sur un facteur individuel, "la prédisposition à l'allergie".
- Cependant l'importance des réactions est fonction de la quantité du contact, les réactions rétrogradant quand la quantité diminue.
- En outre, TAT et résine peuvent provoquer une sensibilisation à d'autres substances, le plus souvent des résines. Ceci expliquerait qu'il se produise des rechutes en dehors de tout contact avec les résines éthoxylées ou les durcisseurs.

MALTEN trouve que 11 % des sujets exposés présentent des réactions épi-cutanées de type allergique.



Pour HINE et ses collaborateurs il n'y en a pas plus de 1%.

GRANDJEAN, quant à lui, trouve 43% de réactions positives.

Mademoiselle NEGRI dans une étude portant sur 40 ouvriers trouve des réponses aux tests épicutanés positives dans tous les cas à la résine. Dans un seul cas au durcisseur (triéthylène diamine). Tous les tests sont négatifs avec la résine durcie.

Parmi les 30 observations que nous avons relevées (au tableau 3) dans 11 cas des tests épicutanés ont été faits. Ils se sont montrés positifs à la résine dans 10 cas, au durcisseur dans 8 cas, une fois ils ont été négatifs : pour les deux produits alors que les lésions cliniques observées étaient à type d'eczéma péri-orbitaire.

Dans tous les cas où les réactions étaient positives les lésions cliniques étaient des eczémas.



## PHYSIO-PATHOLOGIE DES ACCIDENTS

Si on considère , d'une part les aspects cliniques des accidents et d'autre part les résultats des études toxicologiques qui ont été faites, il semble que deux processus physio-pathologiques entrent en jeu, un processus irritatif non spécifique et un processus allergique.

Processus irritatif : non spécifique, c'est indiscutable. Les accidents oculaires et respiratoires supérieurs ainsi que les érythèmes prurigineux simples semblent bien relever de ce processus qui serait dû à une action chimique dans certains cas : forte alcalinité des durcisseurs aminés entraînant un durcissement de la peau par exemple, à une action mécanique dans d'autre : cristaux d'anhydride phtalique ou poussières de résines durcies lors de l'usinage de certaines pièces coulées.

Processus allergique : dans un certain nombre de cas et en particulier dans les eczémas moyennement gravés et graves où il semble qu'à chaque fois on trouve des réactions épicutanées positives. Les asthmes semblent bien relever de cette étiologie. En outre, le fait que lors des reprises de travail après un arrêt prolongé il se produise rapidement une récurrence dans la plupart des cas semble indiquer qu'il s'est produit une sensibilisation aux substances employées. Sensibilisation qui dans certains cas s'est révélée plus étendue, les réactions de type allergique se produisant aussi pour d'autres substances telles que le chrome, la térébenthine, le caoutchouc.



Ceci fait penser à l'existence d'une prédisposition individuelle, d'un terrain allergique, notion bien connue en allergologie.

Il faut noter que dans la plupart des cas l'eczéma allergique succède à des lésions apparemment purement irritatives. Mais le fait que chez des sujets présentant un simple érythème prurigineux on ait obtenu des réactions épicutanées positives de type allergique fait penser qu'il s'agissait déjà de lésions allergiques.

L'emploi de solvants tels que le trichloréthylène ou l'acétone, par leur action décapante et dégraissante au niveau de la peau facilite la pénétration de la résine ou du durcisseur, favorisant l'apparition des dermatoses en permettant une pénétration plus facile et un contact plus intime.

Quant aux troubles hépatiques signalés par PLETSCHER et coll. il semblerait qu'on puisse les expliquer par l'action toxique de la triéthylène-tétramine comme ils en émettent l'hypothèse. Il serait intéressant de faire des études dans ce sens et de les étendre à d'autres durcisseurs aminés ainsi qu'aux résines.

Nous nous sommes posés la question de savoir si l'allergie vis à vis des résines et de leur durcisseur persistait après que le sujet soustrait au risque de contact et guéri de ses troubles, cutanés ou autres, ait repris une vie normale à un autre poste de travail. Pour cela nous avons pratiqué des tests épicutanés avec la résine et le durcisseur qu'ils employaient (en l'occurrence, l'oraldite D et la triéthylène tétramine) à 13 ouvriers d'une usine d'électronique qui avaient été intoxiqués et avaient changé de poste depuis 1 mois à 48 mois.

Ce travail a été fait en liaison avec la consultation des maladies professionnelles de l'hôpital Fernand Widal. Que son chef de service le



|    | Lésions ayant motivé le changement de poste.                                  | Temps d'exposition. | Arrêt depuis | TESTS                                          |                         |                                                   |                                 |
|----|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|
|    |                                                                               |                     |              | Aralt. D                                       | Durcisseur 951          | Mélange                                           | Autre                           |
| 1  | Eczéma main récidive après 6 mois.                                            | 1 mois              | 10 mois      | +++<br>E 35 mm<br>O - V                        | ++<br>E 15 mm<br>O.V    | ++<br>E.O                                         | -                               |
| 2  | Eczéma                                                                        | 6 mois              | 21 mois      | -                                              | -                       | -                                                 | -                               |
| 3  | Erythème main<br>Eczéma et oedème face                                        | 1 mois              | 7 mois       | +++<br>P.<br>E 45 mm<br>pseudopodes V.O        | -                       | +++<br>E. 30 mm<br>O.V.                           | ++<br>Sparadrap<br>O.débordant  |
| 4  | Eczéma main                                                                   | 14 jours            | 6 mois       | Erythème                                       | Erythème                | Erythème                                          | Erythème au sparadrap           |
| 5  | Eczéma pouce G.<br>Oedème paupière                                            | 9 mois              | 1 mois       | -<br>prurit retardé.                           | -<br>prurit retardé 6j. | -<br>prurit retardé 6j.                           | Erythème au sparadrap           |
| 6  | prurit Erythème Main AB                                                       | 2 mois              | 14 mois      | -                                              | -                       | -                                                 | Erythème au sparadrap           |
| 7  | Oedème Quinke<br>Eczéma paupière récidive après 1 mois.                       | 6 mois              | 30 mois      | ++<br>prurit V.<br>E 20 mm<br>persiste 6 jours | -                       | +++<br>prurit. V.<br>E 25 mm<br>persiste 6 jours. | Erythème au sparadrap           |
| 8  | Eczéma paupière et face                                                       | 1 mois              | 4 mois       | -<br>prurit                                    | -<br>prurit             | -<br>prurit                                       | Erythème au sparadrap           |
| 9  | Oedème de Quinke - Erythème Jambe. (antécédent de rhume des foies).<br>Asthme | 2 mois              | 52 mois      | -                                              | -                       | -                                                 | Erythème au Sparadrap.          |
| 10 | Dermite Face et poignet                                                       | 2 mois              | 9 mois       | +<br>prurit érythème 25 mm                     | -                       | -                                                 | -                               |
| 11 | Dermite Face et main                                                          | 2 mois              | 17 mois      | -                                              | -                       | + ?<br>E 30 mm                                    | Erythème au sparadrap.          |
| 12 | Eczéma main                                                                   | 6 mois              | 10 mois      | -                                              | -                       | -                                                 | Prurit Erythème au sparadrap.   |
| 13 | Erythème 2 jam-<br>bes - Prurit 2 poignets                                    | 15 jours            | 48 mois      | -                                              | -                       | -                                                 | Erythème et savon au sparadrap. |



Professeur M. GAULTIER trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'aide aimable qu'il nous a apportée.

Le tableau n° 4 donne les résultats de cette étude :

- 4 ont changé de poste depuis moins de 6 mois, parmi eux : 2 ont des réactions positives à l'araldite et au mélange (cas 3 et 4).  
2 présentent un simple prurit (cas 5 et 8).
- 4 ont changé de poste depuis moins d'un an et plus de 6 mois, parmi eux :  
1 présente des réactions positives à l'araldite, au durcisseur et au mélange (cas 1).  
1 présente des tests positifs à l'araldite , cas (10).  
2 ont des réactions négatives (cas 6 et 12).
- les 5 autres ont changé de poste depuis plus de 18 mois. Parmi eux :  
4 ont des réactions négatives (cas 2, 9, 11, 13)  
1 présente des réactions positives à l'araldite et au mélange (cas 7).

Cette étude est évidemment trop restreinte pour en tirer des conclusions statistiques, mais elle suggère cependant que l'allergie disparaît au bout d'un certain temps, environ 18 mois (sauf le cas n° 7). Cette notion demande à être précisée par une étude portant sur un grand nombre d'individus.



## TRAITEMENT ET PROPHYLAXIE DES ACCIDENTS

Lorsqu'un ouvrier est atteint d'une irritation au premier stade (érythème prurigineux) qui ne le gêne pas beaucoup, il serait intéressant d'essayer d'obtenir un "endurcissement" et au mieux une désensibilisation. Pour cela on le maintiendra à son poste de travail, mais on diminuera les heures de travail et le temps d'exposition à l'action de la résine, tout en le surveillant régulièrement et en donnant en même temps des soins cutanés adoucissants et en augmentant la protection. Si l'"endurcissement" recherché est obtenu, les lésions diminueront progressivement pour disparaître et l'ouvrier pourra être maintenu à son poste et on sait qu'un changement de poste n'est pas toujours facile à obtenir et s'accompagne souvent d'un préjudice notable (réadaptation au nouveau poste, chute du salaire /..). Si le succès n'est pas obtenu, les lésions vont s'accroître et l'eczéma vésiculeux apparaîtra. Il n'est alors plus question de laisser l'ouvrier en contact avec la résine, l'arrêt de travail s'impose ainsi qu'un traitement dont l'élément essentiel est la soustraction complète au contact avec les résines et les durcisseurs, puis le traitement classique d'un eczéma vésiculeux :

-applications antiprurigineuses, émollientes et antiprurigineuses :

- pulvérisation au Lucas-championnière à l'eau de camomille -ou Evian
- pansements humides
- onction au corps gras non irritant - huile d'amande douce axonge fraîche (non benzoïnée).



- lorsque la phase inflammatoire est terminée on utilisera l'axonge fraîche ou une pâte à l'eau classique.

- la pommade à l'hydrocortisone a généralement une action très rapide, mais souvent passagère. Elle sera utilisée pour les eczémas limités, en particulier à la face.

Si l'ouvrier reprend son ancien poste, la récurrence est à peu près certaine. Aussi le changement de poste est-il indiqué chaque fois que l'on est en présence d'un véritable eczéma. Le changement est en général facile dans les grandes entreprises, par contre il pose de sérieux problèmes dans les petites usines et c'est là particulièrement qu'il faudra essayer de rechercher cet "endurcissement".

En réalité le véritable traitement des accidents dus aux résines réside dans une prévention bien comprise. Celle-ci se situe sur plusieurs plans :

- instruction des ouvriers du danger inhérent à l'emploi des résines
- hygiène du poste de travail
- hygiène individuelle
- mesures médicales par le médecin du travail.

#### 1 - L'instruction du personnel :

Après une étude critique du poste de travail faite conjointement avec le chef d'atelier et les responsables de la sécurité , on établira quelle est la meilleure méthode de travail du poste étudié, qui fera courir le moins de risque de contamination cutanée. Cette méthode sera alors enseignée aux ouvriers. Il faut en outre que contremaître et ouvriers sachent les risques encourus et se rendent compte de l'importance d'une propreté rigoureuse de



toute l'aire de travail : des traces de résine sur une table, une étagère, le manche d'un outil, sur les vêtements ou la poignée d'une porte sont autant d'occasions de contact cutané. Toutes les consignes de prudence et de propreté doivent être répétées souvent, oralement et par des affiches souvent remplacés.

## 2 - Hygiène au poste de travail :

- Tous les endroits où la résine est susceptible de tomber devraient être recouverts de papier kraft que l'on change dès qu'il est souillé. Il est ainsi facile de voir les taches de résine et de les éliminer.

- L'emploi de chiffons pour le nettoyage des appareils ou des outils devrait être proscrit et les chiffons remplacés par du papier crépon qui ne servirait qu'une fois. En outre, les nettoyages devraient être pratiqués toujours avec des gants remontant haut sur les avant-bras.

- L'emploi des solvants devra être réduit au minimum indispensable. Les solvants qui s'évaporent laissent en séchant sur les outils une très mince couche de résine invisible. Par ailleurs, le solvant est généralement récupéré et réutilisé, il se produit une concentration en résine. Si l'ouvrier se lave les mains avec un solvant, il supprime bien la tache de résine visible, mais recouvre toute la surface de peau touchée par le solvant, d'une fine couche de résine invisible. Si le nettoyage au solvant est indispensable, il faudra utiliser des gants étanches. Le trichloréthylène, les solvants benzéniques sont à proscrire. Les mélanges alcool-cétones sont efficaces et présentent moins de danger. Le meilleur gonflant pour le nettoyage est la diméthylformamide (SIGWALT).

- Les mélanges de résine et durcisseur seraient avantageusement faits dans des récipients de carton jetés après usage unique ce qui évite des



nettoyages. Ceci lorsqu'il s'agit de petites quantités ; les grandes quantités seront mélangées dans des malaxeurs fermés.

- Etant donné qu'il se dégage des vapeurs de durcisseur, de résine ou du mélange auxquelles on attribue les dermatoses du visage, les troubles respiratoires, digestifs et hépatiques, il est indispensable de les capter par un système d'aération bien compris : par exemple le mélange sera fait sous une botte descendant très bas, l'ouvrier surveillant son travail à travers une vitre. De même sur l'établi de coulage une forte aspiration entraînera les vapeurs.

Mais il faut bien se persuader que le meilleur dispositif d'aspiration ne suffit pas si les consignes visant à éviter tout contact ne sont pas suivies.

### 3 - Hygiène individuelle :

- Le port de gants devrait être rendu obligatoire dans les ateliers des résines. Mais on se heurte souvent au refus de l'ouvrier qui est gêné dans ses mouvements fins des doigts. On préférera des gants de polyéthylène ou de cuir, aux gants de caoutchouc. Les gants devront remonter haut sur les avant-bras. Ils seront lavés chaque fois avant de les retirer à l'eau chaude et au savon après solvant au besoin.

- La peau doit être protégée par l'emploi des pommades isolantes dont le commerce abonde. Pommades à l'eau ou aérosols siliconés semblent efficaces, du moins sur les régions de la peau qui ne subissent pas de frottements fréquents (face, dos des mains ....). Si elles ne protègent pas de façon rigoureuse, du moins permettent-elles un nettoyage facile. On devra faire une application après chaque lavage.



- Le lavage des mains et du visage devra être très fréquent dans la journée. Aussi les ouvriers doivent-ils disposer de toilettes à proximité immédiate de l'atelier.

L'emploi de savons alcalins est à proscrire. On préférera des savons doux ou acides (lactacid, dermacide, par exemple). Les ongles seront coupés ras et régulièrement curés. L'application de pommade grasse sur les mains tous les soirs est à recommander.

Le temps de lavage devrait être compris sur les heures de travail pour que l'ouvrier puisse le faire consciencieusement.

- On a noté que le début des dermatoses se fait fréquemment au niveau des poignets, de la crête cubitale. Ceci indique que la contamination s'est faite à travers les vêtements là où ils entrent fréquemment en contact avec les établis. Aussi serait-il bon que les ouvriers soient vêtus de blouses blanches ce qui permettrait de distinguer les taches de résines dès qu'elles se produisent et de changer de blouse très fréquemment.

#### 4 - Mesures médicales :

En dehors de l'étude des postes, de la surveillance de l'application des consignes de prudence et d'hygiène, le rôle du médecin du travail est double :

- d'abord lors de la visite d'embauche, il devra faire une sélection du personnel et éliminer des ateliers des résines les gens qui présentent des antécédents de dermatose ou de maladie allergique (eczéma, asthme, rhume des foins, oedème de Quinke ...) ou qui en souffrent encore actuellement).



- ensuite, par la surveillance médicale des ouvriers il dépistera les accidents à leur début et jugera de l'efficacité des moyens de protection mis en place , pourra les faire modifier au besoin, trouvera des arguments. pour faire appliquer avec plus de rigueur les mesures de prévention , aussi bien individuelles que collectives.

Si toutes ces mesures sont appliquées intégralement, on peut affirmer que les accidents diminuent de façon considérable et même disparaissent dans certains cas. Pour illustrer l'efficacité de cette prévention nous citerons l'exemple de Kingsley: il s'agit d'une usine qui utilise une résine époxy à couler (La Sandria corporation). Au début de l'utilisation des résines, la presque totalité des ouvriers employés à l'atelier des plastiques se trouva sensibilisée. De petites améliorations quant à l'hygiène, la ventilation et l'instruction des ouvriers, n'amena pas de changement à la situation. A l'occasion d'une très grande commande, la direction de l'usine décide de construire un nouvel atelier, aménagé spécialement, où les opérations dites " à l'humide" (résines liquides) et "à sec" (résines durcies) sont faites dans des locaux différents, avec aspiration intense, utilisation de papiers Kraft partout et même sur le sol, sélection et instruction poussée du personnel, etc... Il ne se produisit plus de cas de sensibilisation , hormis quelques incidents dus à des négligeances dans des manipulations ou à des travaux effectués en dehors de l'atelier spécialement ménagé.

A titre d'exemple, les photos montrent l'installation réalisée à la compagnie des machines BULL dans l'atelier des oraldites.

La photo 1 montre un poste de coulée de têtes de lecture miniature pour tambour magnétique : il s'agit d'un travail très fin, effectué à main nue. Le travail est effectué sur une table perforée avec aspiration par des-censum dont on voit le tuyau sous la table. Une cage de verre limite le champs contaminé par les vapeurs ; la coulée est faite sur une feuille de papier qui est changée chaque fois qu'elle est souillée.



La photo II montre l'installation d'aération forcée de l'atelier . L'air pur arrive par les ouvertures carrées percées le long de la buse d'amené d'air au plafond. L'aspiration est faite au-dessus des paillasses où l'on voit des cloches de verre des ébulleurs et les étuves de durcissement. On notera l'évier avec eau chaude et distributeur de savon liquide acide et gras, les boites à ordures remplacées par des sacs en papier fort qui ne servent qu'une fois.





I



II



## C O N C L U S I O N

L'emploi industriel des résines éthoxylinées est la source de maladies professionnelles d'une fréquence étonnante. Il s'agit essentiellement de dermatoses de type allergique, allant du simple érythème prurigineux, à l'eczéma qui peut revêtir un caractère grave, siégeant surtout au niveau des parties découvertes, eczéma bulleux, suitant puis desquamant.

Une prévention correctement comprise devra comprendre :

- 1 - Des mesures médicales à l'embauche, élimination des sujets présentant des antécédents allergiques.
- 2 - Une surveillance constante du personnel par le médecin du travail, décelant les signes de début.
- 3 - Une instruction rigoureuse du personnel.
- 4 - Des mesures d'hygiène :
  - . personnelles
  - . du poste de travail
  - . de l'atelier.



Moyennant quoi on peut espérer voir diminuer considérablement la fréquence de ces accidents, qui dans certains cas ont même disparu. Cependant cette prévention n'est pas toujours possible, ne serait-ce qu'en raison de motifs financiers, une petite entreprise ne pouvant pas faire les frais d'une installation onéreuse.

Aussi nous semble-t-il opportun de proposer la création d'un nouveau tableau au régime des maladies professionnelles de la sécurité sociale. Tableau qui pourrait comporter comme critère du diagnostic la récurrence au cours de la reprise du travail ou l'application de tests épicutanés avec pour réactogène la résine et le durcisseur employés dans l'atelier où travaille le malade.



Vu, le Président de Thèse :

Pr. PIEDELIEVRE

Vu, le Doyen de la Faculté :

Pr. L. BINET

Vu et permis d'imprimer  
Le Recteur de l'académie de Paris  
J. SARRAILH



## BIBLIOGRAPHIE

SIBOULET - Dermatoses dues aux résines synthétiques

Arch. des Mal. prof. T.16 p. 108

BORY, LECOQ, NEGRI - Du risque dermatologique dans les nouvelles  
fabrications de certaines matières plastiques.

Arch. des Mal. prof. T. 16 p. 102-107.

HERVIEUX & TESSIER - Observations d'intolérances aux résines éthoxylées

Arch. des Mal. prof. T.20 p.61.

TARA - Les résines époxy.

Arch. des Mal. Prof. T.20 p.67

SIBOULET - Dermatoses dues à certaines résines synthétiques et à leurs  
durcisseurs.

Arch. des Mal. Prof. T.20 p.71.

Melle NEGRI - Pathologie des matières plastiques dans l'industrie automo-  
bile

Arch. des Mal. Prof. T.20 p. 74



- DESSOILLES - Problèmes posés par les matières plastiques en médecine du travail -(journées de Méd. du travail en Normandie)  
Arch. des Mal. Prof. T.19 p.529.
- POLICARD, GAUTHIER, HOGONNIER, ROCHE : intoxication par l'anhydride phtalique.  
Arch. des Mal. prof. T.10 p.70.
- René LEFAUX - Toxicologie des matières plastiques en rapport avec l'hygiène industrielle  
Congrès de Naples 1954
- GRANDJEAN - Résines éthoxylées durcissant à froid et risque dermatologique  
British journal of industrial medicine n° 1. 1957. p.1
- MORRIS :-Epoxy résins  
Archiv. of dermatologie USA 1957
- BIRMINGHAM, CINCINNATI - Archives of industrial Health. Mars 1959  
vol. 19 n° 3 p. 365
- KINGSLEY - Health hazards and controls of an epoxy resin operation  
Industrial hygiene journal USA. Juin 1958 - 258
- HINE, ANDERSON, Robert LEGGE  
Arch. of industrial Health T.17 p. 129-144
- PLETSCHER, SCHUPPLI, REIPERT - sur les affections dues aux résines coulées.  
Zeitschrift für unpaillmedizin und beufskrankheiten n° 3.1954.



BOURNE - Dermatiti da contatto con resine epossidiche. La medica del lavoro. Vol. 48. n° 2 - 1957

MEHL et WEIL - 6 observations d'eczéma par résines thermodurcissables  
Arch. des mal. prof. T. 14 p. 509

OLTRAMARE Marc - Troubles respiratoires et digestifs lors de l'utilisation des résines époxyliques. Communication faite à la Société de médecine du travail de Lyon. Avril 1961.  
Travail du centre de prévention des maladies professionnelles de la policlinique médicale de Genève.

BOMPART et SMAGGHE ; quelques remarques d'ordre pratique à propos d'une application industrielle des résines formo-phénoliques  
Arch. des mal. Prof. T. 20 p. 64

SIGWALT - Classification des matières plastiques  
Arch. des mal. prof. T. 20 p. 34

TRUFFERT L. - Aspects toxicologiques de l'industrie des matières plastiques  
Arch. des mal. prof. T. 20 p. 43

GUILLARD et VACHER - Les matières plastiques  
Arch. des mal. prof. T. 16 n° 1 p. 46

Encyclopédie française des matières plastiques

Agenda Dunod : matières plastiques. T. II p. 118

LONGUEVILLE , ROBERT : les dermatoses allergiques professionnelles  
Thèse Paris 1952 n° 990



HERBERT, CORNISH, WALTER, BLOCK - The toxicologie of uncured epoxy resins and amine curing agents.

Arch. of industrial Health. Vol. 20 - 1959 - p. 46/392.

MALTEN - Thèse de doctorat. Université d'Amsterdam 1956.

SIBOULET - Essai de prévention des accidents cutanés dus à l'araldite à la soie de verre par les silicones.

Bulletin de la société de dermatologie et de syphiligraphie

Séance du 9 décembre 1954.

